

PAT-NO: JP359215732A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59215732 A  
TITLE: MANUFACTURE OF SILICON NITRIDE FILM  
PUBN-DATE: December 5, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
YAMAZAKI, SHUNPEI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD COUNTRY  
N/A

APPL-NO: JP58091278

APPL-DATE: May 24, 1983

INT-CL (IPC): H01L021/318

US-CL-CURRENT: 427/255.394, 427/583, 438/694, 438/FOR.401

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide an Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film on a substrate by the CVD method according to a photochemical reaction by a method wherein lights of the specified wavelengths are made to irradiated respectively to mixed reactive gases of Si<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> (n≥2) and NH<sub>3</sub> or SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, SiHCl<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub> or N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

CONSTITUTION: Mixed gas of Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/NH<sub>3</sub> and H or Ar is introduced on an Si substrate 2 heated 16 at 100~500°C, and evacuated 14 to hold pressure inside of a vessel 1 to 0.1~10Torr. When the substrate 2 is irradiated by light 10 of wavelength of 300nm or less containing light of wavelength of 185nm and having intensity of 0.1~5W according to a low pressure mercury lamp, an Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film is formed on the substrate, generation of electric charge trapping centers owing to existence of Si clusters in the film is little, and the effectively protective film can be obtained. Moreover light of wavelength of 300nm or less containing light of wavelength of 254nm is made to irradiated to mixed gas of SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, SiHCl<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub> or N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> to make the mixed gas to be decomposed into Si and HCl or HBr, and by forming active Si, a photochemical reaction is generated without using the mercury sensitization method, and the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film of superior quality can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—215732

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 L 21/318

識別記号

庁内整理番号  
7739—5F

④ 公開 昭和59年(1984)12月5日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 窒化珪素被膜作製方法

番21号株式会社半導体エネルギー研究所内

① 特 願 昭58—91278

⑦ 出 願 人 株式会社半導体エネルギー研究所

② 出 願 昭58(1983)5月24日

③ 発 明 者 山崎舜平

東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号

東京都世田谷区北烏山7丁目21

明 細 書

1. 発明の名称

窒化珪素被膜作製方法

2. 特許請求の範囲

1. ポリシランと窒素の水素化物との混合気体に185nmの波長の光を含む300nm以下の波長の光を照射することにより、被形成面上に窒化珪素被膜を作製することを特徴とする窒化珪素被膜作製方法。

2. 珪素の水素、ハロゲン化物と窒素の水素化物とを有する混合反応性気体に254nmの波長を含む300nm以下の波長の光を照射することにより、被形成面上に窒化珪素被膜を作製することを特徴とする窒化珪素被膜作製方法。

3. 特許請求の範囲第2項において、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiHBr}_3$ 、 $\text{SiHCl}_2$ より選ばれた珪素の水素ハロゲン化物と窒素の水素化物の $\text{NH}_3$ との混合反応性気体を用いられたことを特徴とする窒化珪素被膜作製方法。

4. 特許請求の範囲第1項において、ポリシラン

であるジシランと窒素の水素化物のアンモニアとの混合反応性気体を用いられたことを特徴とする窒化珪素被膜作製方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は光化学反応を用いた気相反応方法(以下光CVD法という)により窒化珪素被膜を作製する方法に関する。

この発明は水銀増感法を用いることなしに光化学反応を行うことにより、基板上に窒化珪素被膜を作製する方法に関する。

この発明はポリシランまたは珪素のハロゲン化物と窒素の水素化物とを反応せしめ、窒化珪素被膜を500°C以下の温度好ましくは100～400°C例えば300°Cで形成する方法に関する。

従来窒化珪素膜を500°C以下の温度で作製せんとするには、グロー放電法を用いたプラズマ気相反応方法によりシラン( $\text{SiH}_4$ )とアンモニア( $\text{NH}_3$ )とを反応せしめ、200～400°Cの基板温度にて被膜を作製していた。しかしかかる窒化珪素膜は、その膜内に残留電荷を生ずるため、MOS、IC等のフ

イナル・コーティングとして用いることができなかった。

他方光CVD法によりモノシラン( $\text{SiH}_4$ )とアンモニアとの反応により200～400°Cで窒化珪素被膜を作製する方法が知られている。

しかしこの方法においては、水銀増感を行うため、窒化珪素被膜中に混入した水銀、また廃棄物中に混入した水銀が長期間に人体に悪影響を生ずる可能性を有していた。このため実用上において、水銀増感を用いずに窒化珪素被膜を作製する方法が求められていた。

本発明はかかる目的のため、即ち水銀増感法を用いることなしに窒化珪素被膜を作製せんとするものである。

このため珪化物気体としてポリシラン例えばジシラン( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )、または水素ハロゲン化物として( $\text{HSiCl}_3$ )、トリクロールシラン( $\text{HSiCl}_3$ )を用いたことを特長としている。

以下に図面に従って本発明を記す。

第1図は本発明に用いられた光CVD装置の概要

を示す。

図面において、反応容器(真空容器)(1)は石英からなっている。基板(2)はヒーター(16)上に配設され、室温～500°C好ましくは200～400°C例えば300°Cに加熱がなされる。水素、ヘリウム、アルゴン等の不活性気体または混合気体はバルブ(11)をへて入り口側(6)より導入され、ガス流(8)のように流れ、排気口(7)より圧力調整バルブ(12)、ストップバルブ(13)をへて真空ポンプ(14)より排気される。基板は上方に光エネルギー供給装置が発光源、ここでは紫外光を低圧水銀灯により作っている。反射鏡(5)を有し、石英窓(3)の内壁には光CVD法による反応生成物の付着を防ぐため、低蒸気圧オイル(9)を薄く塗付してある。水銀灯による発光は、185nm 254nmを含む300nm以下の波長の発光(10)をさせている。

かかる光CVD装置において、(6)よりバルブを開けて反応性気体を導入した。

以下にその実施例を示す。

#### 実施例1

この実施例はジシランとアンモニアとの反応により窒化珪素被膜を作製せんとしたものである。

第1図においてヒーター(16)上に珪素基板を配設している。さらにバルブ(11)を開にしてジシランとアンモニアとを $\text{SiH}_4/\text{NH}_3 \approx 10$ として導入した。反応容器内圧力は0.1～10torrの範囲例えば2torrとした。光強度は0.1～5W/cmの範囲、ここでは1W/cmとした。基板温度は100～500°Cの範囲、ここでは300°Cとした。すると基板上に窒化珪素を2.3Å/秒の成長速度で得ることできた。この被膜の成長速度はモノシランとアンモニアとを水銀増感法で作る場合の3Å/秒と概略同一の成長速度を有し、工業的に実用化が可能な範囲である。

この被膜成長速度は1torr、0.1torrとすると2Å/秒、0.2Å/秒と減少した。

P型珪素半導体上に本発明方法により窒化珪素被膜を1000Åの厚さに形成させ、C-V特性を測定した。すると界面単位密度は $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 以下であった。界面単位 $1 \times 10^6 \text{V/cm}$ にてヒステリシス特性が

見いだされ、BDE (0.01cmの面積にて1以上のリーク電流の流れる電界強度)は $3 \times 10^6 \text{V/cm}$ であった。

このことより本発明方法による実用化は十分可能であった。

光強度は105nmの発光即ち200nm以下の発光を行わず、200～700nmの間の発光では窒化珪素部、0.3Å/秒またはそれ以下であった。

このことより光源が200nm以下の波長の光を照射することが、ジシランとアンモニアとを用いた光CVD法において有効であることが判明した。

#### 実施例2

この実施例は珪素のハロゲン化水素化物であるジクロールシランとアンモニアとの反応により窒化珪素被膜を作製した。

実施例1と同様の装置を用いた。基板温度300°C、圧力2torr、光強度1W/cmとした。

この光源を185nmの波長を含む300nm以下の波長とすることにより、被膜成長速度、1.8Å/秒を得ることができた。またこの発光部を200～300nm

の波長とすることにより、即ち発光源、窓を自然とすることにより、被膜成長速度が $1.1\text{\AA}/\text{秒}$ となった。しかしその減少傾向は実施例1よりも少なく、 $254\text{nm}$ の波長を含む紫外光照射により十分実用可能な成長速度であった。

C-V特性により界面単位密度は $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 以下であって、窒化珪素被膜は電界を加えた $1 \times 10^6 \text{V/cm}$ において初めてヒステリシス特性が観察され、実施例1の珪素基板上に形成された窒化珪素中に珪素クラスタの存在により電荷捕獲中心が少ないことが判明した。

即ち実施例1において単なるパッシベーション膜としてきわめて有効である。実施例1においては、MIS.FETのゲイト絶縁物として有効であり、それぞれを用途により使い分けるとよいことが判明した。

本発明において $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ 以外に $\text{H}_2\text{SiBr}_2$ 、 $\text{SiHCl}_3$ を用いてもよく、これらはによりSiとHClまたはHBrとにより分解させ、活性珪素を作るため、水銀増感法をもちいなくともアンモニアと光化学

反応をおこさしめることが可能であると推定される。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法を実施するための光CVD装置の概要を示す。

特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山崎舜



手続補正書(自発)

昭和59年3月1日

特許庁長官 殿

#### 1. 事件の表示

昭和58年特許願第091278号

#### 2. 発明の名称

窒化珪素被膜作製方法

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都世田谷区北鳥山7丁目21番21号

名称 株式会社半導体エネルギー研究所

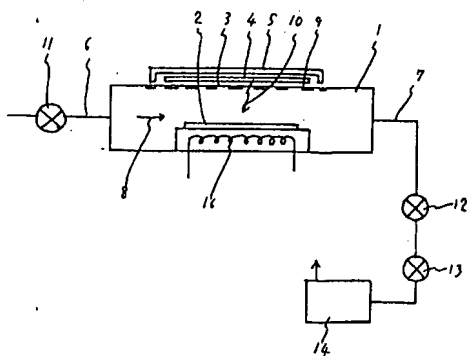
代表者 山崎舜

#### 4. 補正の対象

明細書全文

#### 5. 補正の内容

別紙の通り



第1図

59.3.2 方式  
審査 西村

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

窒化珪素被膜作製方法

## 2. 特許請求の範囲

1. ポリシランと窒素の水素化物との混合気体に185nmの波長の光を含む300nm以下の波長の光を照射することにより、被形成面上に窒化珪素被膜を作製することを特徴とする窒化珪素被膜作製方法。

2. 珪素の水素、ハロゲン化物と窒素の水素化物とを有する混合反応性気体に254nmの波長を含む300nm以下の波長の光を照射することにより、被形成面上に窒化珪素被膜を作製することを特徴とする窒化珪素被膜作製方法。

3. 特許請求の範囲第2項において、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Br}_2$ 、 $\text{SiHCl}_2$ より選ばれた珪素の水素ハロゲン化物と窒素の水素化物のアンモニアまたはヒドラジンとの混合反応性気体を用いられたことを特徴とする窒化珪素被膜作製方法。

4. 特許請求の範囲第1項において、ポリシラン

であるジシランと窒素の水素化物のアンモニアまたはヒドラジンとの混合反応性気体を用いられたことを特徴とする窒化珪素被膜作製方法。

## 3. 発明の詳細な説明

この発明は光化学反応を用いた気相反応方法（以下光CVD法という）により窒化珪素被膜を作製する方法に関する。

この発明は水銀増感法を用いることなしに光化学反応を行うことにより、基板上に窒化珪素被膜を作製する方法に関する。

この発明はポリシランまたは珪素のハロゲン化物と窒素の水素化物とを反応せしめ、窒化珪素被膜を500℃以下の温度好ましくは100～400℃例えば300℃で形成する方法に関する。

従来、窒化珪素膜を500℃以下の温度で作製せんとするには、グロー放電法を用いたプラズマ気相反応方法によりシラン( $\text{SiH}_4$ )とアンモニア( $\text{NH}_3$ )とを反応せしめ、200～400℃の基板温度にて被膜を作製していた。しかしかかる窒化珪素

膜は、その膜内に残留電荷を生ずるため、MOS、IC等のファイナル・コーティングとして用いることができなかった。

他方光CVD法によりモノシラン( $\text{SiH}_4$ )とアンモニアとの反応により200～400℃で窒化珪素被膜を作製する方法が知られている。

しかしこの方法においては、水銀増感を行うため、窒化珪素膜中に混入した水銀、また廃棄物中に混入した水銀が長期間に人体に悪影響を生ずる可能性を有していた。このため実用上において、水銀増感を用いずに窒化珪素被膜を作製する方法が求められていた。

本発明はかかる目的のため、即ち水銀増感法を用いることなしに窒化珪素被膜を作製せんとするものである。

このため珪化物気体としてポリシラン例えばジシラン( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )、または水素ハロゲン化物として( $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ )、トリクロールシラン( $\text{HSiCl}_3$ )を用い、さらに窒素の水素化物はアンモニア( $\text{NH}_3$ )またはヒドラジン( $\text{N}_2\text{H}_4$ )を用いたことを特長と

している。

以下に図面に従って本発明を記す。

第1図は本発明に用いられた光CVD装置の概要を示す。

図面において、反応容器（真空容器）(1)は石英からなっている。基板(2)はヒーター(16)上に配設され、室温～500℃好ましくは200～400℃例えば300℃に加熱がなされる。水素、ヘリウム、アルゴン等の不活性気体または混合気体はバルブ(11)をへて入り口側(6)より導入され、ガス流(8)のように流れ、排気口(7)より圧力調整バルブ(12)、ストップバルブ(13)をへて真空ポンプ(14)より排気される。基板は上方に光エネルギー供給装置が発光源、ここでは紫外光を低圧水銀灯により作っている。反射鏡(5)を有し、石英窓(3)の内壁には光CVD法による反応生成物の付着を防ぐため、低蒸気圧オイル(9)を薄く塗付してある。水銀灯には185nm、254nmを含む300nm以下の波長の発光(10)を示す。

かかる光CVD装置において、(6)よりバルブを開けて反応性気体を導入した。

以下にその実施例を示す。

#### 実施例1

この実施例はジシランとアンモニアとの反応により窒化珪素被膜を作製せんとしたものである。

第1図においてヒーター(16)上に珪素基板を配設している。さらにバルブ(11)を開にしてジシランとアンモニアとを $\text{SiH}_4/\text{NH}_3=10$ として導入した。反応容器内圧力は $0.1 \sim 10$  torrの範囲例えば2 torrとした。光強度は $0.1 \sim 5$  W/cm<sup>2</sup>の範囲、ここでは $1$  W/cm<sup>2</sup>とした。基板温度は $100 \sim 500$  °Cの範囲、ここでは $300$  °Cとした。すると基板上に窒化珪素を $2.3$  Å/秒の成長速度で得ることできた。この被膜の成長速度はモノシランとアンモニアとを水銀増感法で作る場合の $3$  Å/秒と概略同一の成長速度を有し、工業的に実用化が可能な範囲である。この被膜成長速度は1 torr, 0.1 torr とすると $2$  Å/秒、 $0.2$  Å/秒と減少した。

P型珪素半導体上に本発明方法により窒化珪素

被膜を $1000$  Åの厚さに形成させ、C-V特性を測定した。すると界面準位密度は $1 \times 10^{11}$  cm<sup>-2</sup>以下であった。界面準位は $1 \times 10^6$  V/cmの電界強度にてヒステリシス特性が見出され、BDE(破壊電界即ち $0.01$  cm<sup>2</sup>の面積にて $1$  μA以上のリーク電流の流れる電界強度)は $3 \times 10^6$  V/cmであった。

このことより本発明方法による実用化は十分可能であった。

光強度は $185$  nmの発光即ち $200$  nm以下の発光を行わず、 $200 \sim 700$  nmの間の発光では窒化珪素被膜の成長速度は $0.3$  Å/秒またはそれ以下であった。

このことより光源が $200$  nm以下の波長の光を照射することが、ジシランとアンモニアとを用いた光CVD法において特に有効であることが判明した。

#### 実施例2

この実施例は珪素のハロゲン化水素化物であるジクロールシランとアンモニアとの反応により窒化珪素被膜を作製した。

実施例1と同様の装置を用いた。基板温度 $300$

°C、圧力2 torr、光強度 $1$  W/cm<sup>2</sup>とした。

この光源を $185$  nmの波長を含む $300$  nm以下の波長とすることにより、被膜成長速度、 $1.8$  Å/秒を得ることができた。またこの発光部を $200 \sim 300$  nmの波長とすることにより、即ち発光源、窓を自然石英とすることにより、被膜成長速度が $1.1$  Å/秒となった。しかしその減少傾向は実施例1よりも少なく、 $254$  nmの波長を含む紫外光照射により十分実用可能な成長速度であった。

C-V特性により界面準位密度は $1 \times 10^{11}$  cm<sup>-2</sup>以下であって、窒化珪素被膜は電界を加えた $1 \times 10^6$  V/cmにおいて初めてヒステリシス特性が観察され、実施例1の珪素基板上に形成された窒化珪素中に珪素クラスタの存在により電荷捕獲中心が少ないことが判明した。

#### 実施例3

この実施例はジシランとヒドラジンとの反応により窒化珪素被膜を作製したものである。即ち $10$  %にヘリウムにより希釈されたジシランとヒドラジン(無水)とをもちいてヒドラジンは $50 \sim 70$

°Cに加熱をした。 $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Si}_2\text{H}_6=1 \sim 10$ 例えば $3$ とした。紫外光は $254$  nmを中心とする波長とあり、一部に $185$  nmの波長が混入していた。その他は実施例1と同一とした。その結果、 $4$  Å/秒の成長速度を得た。界面準位密度は $4 \times 10^{10}$  cm<sup>-2</sup>であった。基板の温度を $300$  °Cではなく $350$  °Cとすると、被膜の破壊電界は $1.8 \times 10^6$  V/cmから $3 \times 10^6$  V/cmにまで向上させることができた。

即ち実施例2は単なるパッシベーション膜として有効である。他方、実施例1および3においては、MIS-FETのゲイト絶縁物、LSI内のキャパシタ用の誘電体膜として有効であり、それぞれを用途により使い分けるとよいことが判明した。

本発明において $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ 以外に $\text{H}_2\text{SiBr}_2$ 、 $\text{SiHCl}_3$ を用いてもよく、これらは紫外光によりSiとHClまたはHBrとにより分解させ、活性珪素を作るため、水銀増感法をもちいなくともアンモニアと光化学反応をおこさしめることが可能であると推定される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法を実施するための光CVD装置の概要を示す。

特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山 崎 舜 平

